

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-143424

(43)Date of publication of application : 20.05.2004

(51)Int.Cl. C08G 59/40  
// C09K 21/14

(21)Application number : 2003-286454 (71)Applicant : CHANG CHUN PLASTICS LTD

(22)Date of filing : 05.08.2003 (72)Inventor : HWANG KUEN-YUAN  
DUH AN BANG  
JU CHIE-YIH  
TSUAI WENTSUAI

(30)Priority

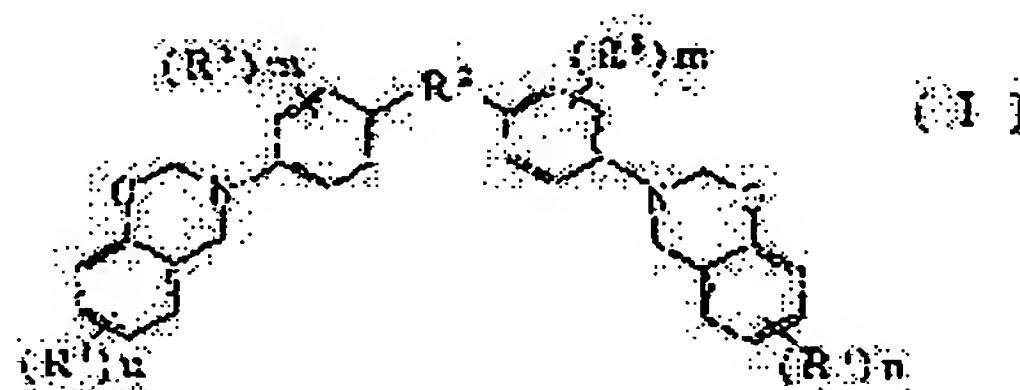
Priority number : 2002 91125399 Priority date : 25.10.2002 Priority country : TW

## (54) NONHALOGEN-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having flame retardancy satisfying the standard UC94V-O under a condition without using a halogen compound or a halogen-based resin by using a specific curing agent and excellent heat resistance compared with other resin compositions which use conventional curing agents.

SOLUTION: The resin composition comprises (A) one or more species of P-containing epoxy resins, (B) a curing agent and (C) a curing accelerator. The curing agent of the ingredient (B) is a compound expressed by formula (I), wherein R<sup>1</sup> is selected from a group consisting of an alkyl, an alkenyl, an alkoxy, hydroxy and amino; R<sup>2</sup> is selected from a group consisting of a single bond, an alkylene, -O-, -S- and -SO<sub>2</sub>-; R<sup>3</sup> expresses H or an alkyl; m expresses 0-4 integer; n expresses 0-4 integer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.09.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143424

(P2004-143424A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>C08G 59/40  
// C09K 21/14

F I

C08G 59/40  
C09K 21/14

テーマコード (参考)

4H028  
4J036

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2003-286454 (P2003-286454)  
(22) 出願日 平成15年8月5日(2003.8.5)  
(31) 優先権主張番号 091125399  
(32) 優先日 平成14年10月25日(2002.10.25)  
(33) 優先権主張国 台湾(TW)

(71) 出願人 503282149  
チャンチュン プラスティックス リミテ  
ッド  
台湾 104 台北市 ソンジャンルー  
301号 7階  
(74) 代理人 100102668  
弁理士 佐伯 憲生  
(72) 発明者 ホアン クンユアン  
台湾 シンチュー県 フーコウ郷 シンチ  
ュー工業区 チョンファルー 8  
(72) 発明者 ドウ アンバン  
台湾 シンチュー県 フーコウ郷 シンチ  
ュー工業区 チョンファルー 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非ハロゲン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 特定の硬化剤を使用することにより、ハロゲン化合物又はハロゲン系樹脂を用いない条件下で、UC94V-0の規準の難燃性に到達し得る樹脂組成物であって、しかも他の常用の硬化剤を使用する樹脂組成物に比べて優れた耐熱性を有する樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 1種又は数種の含リンエポキシ樹脂；(B) 硬化剤；及び(C) 硬化促進剤を含有する非ハロゲン系樹脂組成物において、成分(B)の硬化剤が、下記式(I)

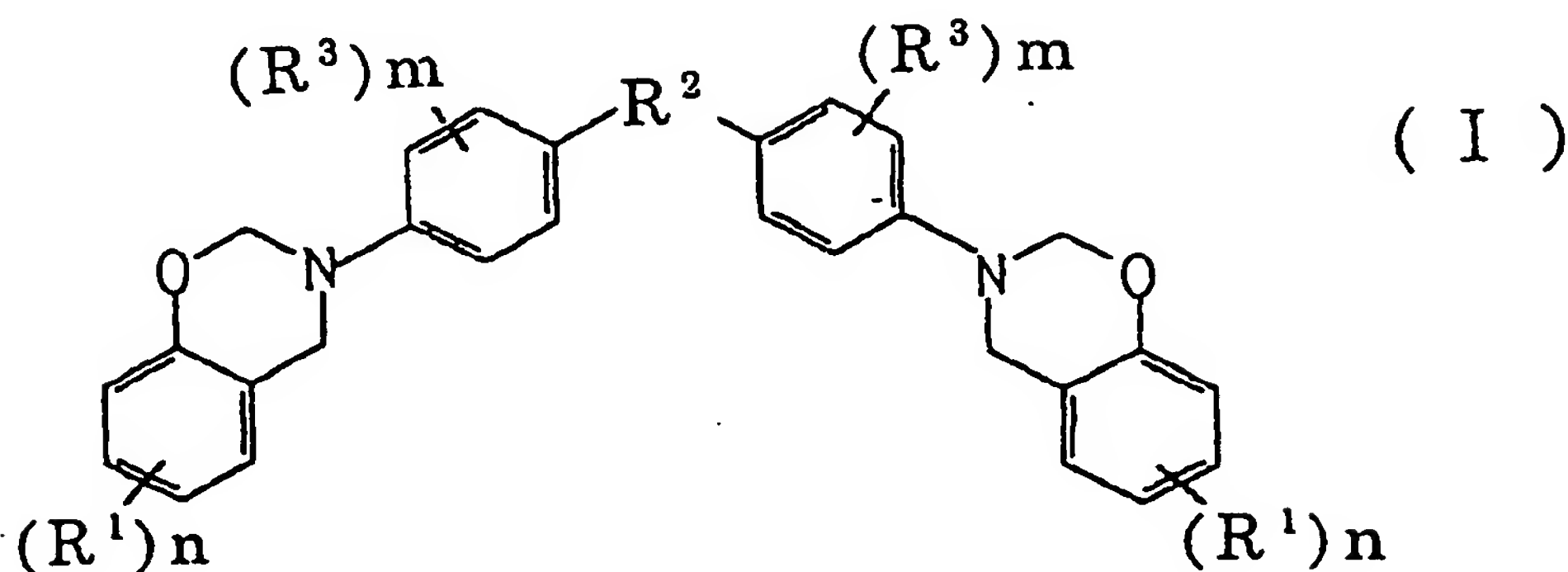
【化1】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 1 種又は数種の含リンエポキシ樹脂；(B) 硬化剤；及び (C) 硬化促進剤を含む非ハロゲン系樹脂組成物において、成分 (B) の硬化剤が、下記式 (I)

## 【化 1】



(式中、 $R^1$  はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群より選ばれ； $R^2$  は単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ からなる群より選ばれ； $R^3$  は水素原子又はアルキル基を示し； $m$  は 0 ～ 4 の整数を示し； $n$  は 0 ～ 4 の整数を示す。)

で示される化合物であることを特徴とする非ハロゲン系樹脂組成物。

## 【請求項 2】

$R^1$  が *tert*-ブチル基であり； $R^2$  がメチレン基であり； $m$  が 0 であり； $n$  が 1 である請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

式 (I) で示される硬化剤が、溶剤の共存下で、フェノール類化合物と芳香族ジアミン化合物及びアルデヒド類化合物との反応により合成されるものである、請求項 1 に記載の組成物。

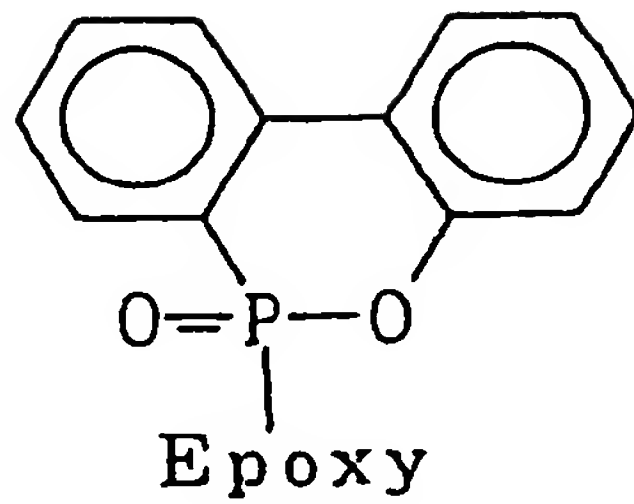
## 【請求項 4】

硬化剤が、フェノール類化合物としてフェノール、芳香族ジアミン化合物として 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、アルデヒド類化合物としてパラホルムアルデヒド、溶剤として芳香族炭化水素を用いて合成されるものある、請求項 3 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

含リンエポキシ樹脂が下記式 (III)

【化 2】



10

20

(式中、E p o x y は、エポキシ基の 1 つが開環することによりなるエポキシ樹脂である。)

で示される分岐状含リンエポキシ樹脂である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

分岐状含リンエポキシ樹脂が 9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスホフェナントレン-10-酸化物をエポキシ樹脂の分子中に導入することにより製造されるものである、請求項 5 に記載の組成物。

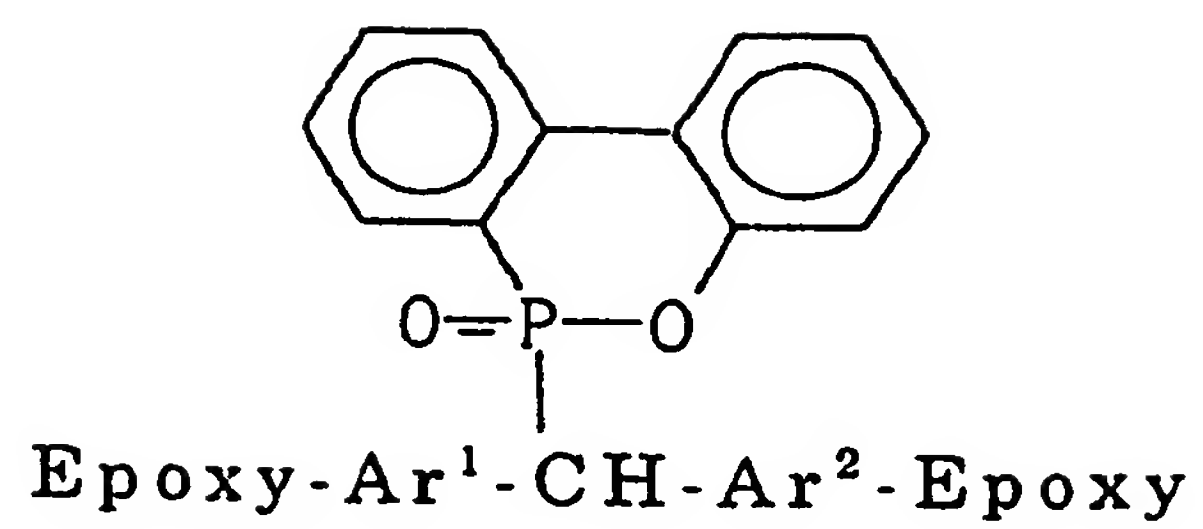
30

【請求項 7】

含リンエポキシ樹脂が下記式 ( I V )

【化 3】

(IV)

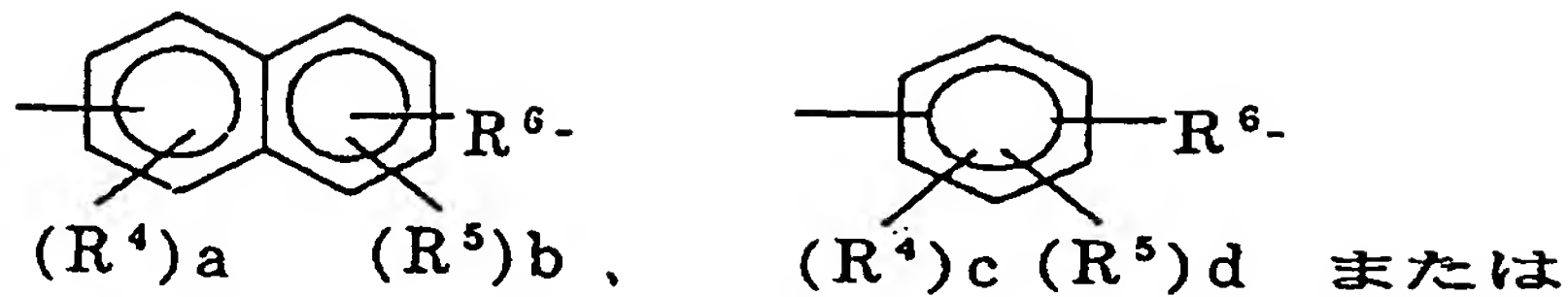


10

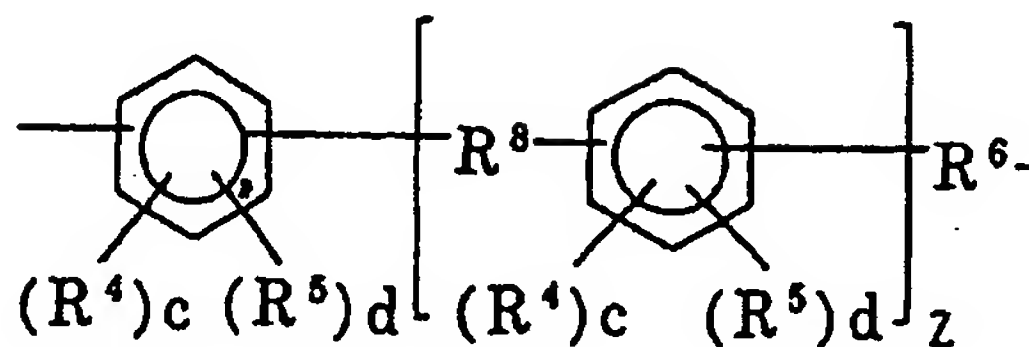
20

(式中、E p o x y は前記と同じ意味を表し、A r <sup>1</sup> と A r <sup>2</sup> はそれぞれ独立して下記より選ばれる基を示す：

【化 4】



10



20

(式中、R<sup>4</sup> は -OH、-COOH、-NH<sub>2</sub>、-CHO、-SH、-SO<sub>3</sub>H、-CONH<sub>2</sub>、-NHCOOR<sup>7</sup> 及び酸無水物などの基からなる群より選ばれ；R<sup>5</sup> は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基及びアリアル基からなる群より選ばれ；R<sup>6</sup> は、単結合又はアルキレン基を示し；R<sup>7</sup> は水素原子又はアルキル基を示し；R<sup>8</sup> は、単結合、-CR<sup>5</sup>R<sup>7</sup>-、-O-、-CO-、-S-、-SO- 及び -SO<sub>2</sub>- からなる群より選ばれ；a と b はそれぞれ独立して 0～6 の整数を表すが、a + b ≤ 6 であり；c と d はそれぞれ独立して 0～4 の整数を表すが、c + d ≤ 4 であり；z は 1～20 の整数である。)

30

で示される分岐状の含リンエポキシ樹脂である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 8】

分岐状の含リンエポキシ樹脂が、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナントレン-10-酸化物と芳香族アルデヒド類化合物との付加反応後、活性水素を有する芳香族化合物と縮合して得られた含リン化合物を更にエポキシ樹脂と反応させて形成されるものである、請求項 7 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

芳香族アルデヒド類化合物が、4-ヒドロキシベンズアルデヒド類化合物であり、活性水素を有する芳香族化合物がフェノールである、請求項 8 に記載の組成物。

40

## 【請求項 10】

エポキシ樹脂がビスフェノールグリシジルエーテル、キシレノールグリシジルエーテル、ジヒドロキシベンゼングリシジルエーテル、窒素環状グリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレングリシジルエーテル、フェノール・アルデヒドポリグリシジルエーテル及びポリヒドロキシフェノールポリグリシジルエーテルなどのモノマーから形成される樹脂からなる群より選ばれるものである、請求項 6～9 の何れかに記載の組成物。

## 【請求項 11】

成分 (A) において用いる 1 種又は数種の含リンエポキシ樹脂の添加量が、成分 (A) の含リンエポキシ樹脂と成分 (B) の硬化剤の合計量に対し、40～80 重量%の範囲内

50

にある、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

成分 (C) の硬化促進剤が、第三級アミン、第三級ホスフィン、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、トリフルオロボロン錯塩、リチウム化合物、イミダゾール化合物、及びそれらの混合物からなる群より選ばれるものである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

成分 (C) の硬化促進剤が、その樹脂組成物の総量に対して 0.01 ~ 1 重量% の範囲内にある請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

粘着シート、複合材料、積層板、プリント回路板、銅箔接着剤、積層法に用いられるインク又は半導体パッケージ材料などに使用される、請求項 1 に記載の組成物。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非ハロゲンエポキシ系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、組成物中にハロゲン化合物又はハロゲン含有樹脂を添加しなくても、UL94V-0 の難燃性基準に達する難燃性と優れた耐熱性を有する樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

複合材料、特にエポキシ樹脂複合材料は、その優れた加工特性、高度な安全性、更に非常に優れた機械的特性と化学特性を有するが故に、塗装、電気絶縁材料、土木建材、接着剤及び積層材料などの分野で広く用いられている。その中、特にエポキシ樹脂を用いて製造される積層板は、ガラス繊維などの補強材料として、エポキシ樹脂が高い接着性を示す。また、硬化する際に揮発性成分が発生せず、成形時の収縮性も少ないため、これにより製造される積層板は用途が広く、その優れた機械強度、電気絶縁性、耐化学薬品性などにより、積層板材料の信頼度を大幅に引上げ、エポキシ樹脂積層板はこれにより電気・電子製品に大量に使用されている。 20

【0003】

しかし、プリント回路板の日増しに求められる微細化と高密度化のため、積層板は更に優れた電気特性、機械的特性及び耐熱加工性を有することが期待されている。現在、多く見られるFR4積層板を例に挙げると、硬化後のガラス転移温度は130℃附近なので、プリント回路板の製造工程において、200℃を必要とするカットと穿孔加工、更に270℃以上の温度を必要とする熔接加工において、これらの積層板材料は製造及び加工工程中、破損する恐れがある；しかも、これらのFR4積層板における二次元の膨脹サイズは、約12~17ppm/℃であり、プリント回路板における回路の幅と距離が100μm以下になっていく発展傾向において、この種の積層板は既にHDIの分野では適用できないことは明らかである。それ故、高度な熱安定性、ガラス転移温度を強調する積層板材料の研究開発が積極的に行われている。 30

【0004】

この外、積層板にとってまた1つの重要な性質としては、その難燃性が挙げられる。例えば、航空機、自動車及び公共輸送の交通機材などの領域では、人間の安全と生命が直接かわるため、積層板の難燃性は絶対に必要となる。積層板材料の難燃特性を高めるためには、炎を遮断し燃焼性を下げ得る物質を用いる必要がある。エポキシ樹脂／ガラス繊維系（又は有機繊維系）積層板においては、ハロゲン化合物が用いられ、特に臭素を含むエポキシ樹脂と硬化剤が用いられ、更に酸化アンチモンなどの難燃助剤を配合して、積層板の難燃特性の要望（例えば、UL94V-0基準）に添うようにしている。一般に、エポキシ樹脂としては、臭素含量は17~21%と高く、更に酸化アンチモンやその他の難燃剤を使用することで、UL94V-0の基準に達することが可能となる。しかし、このような臭素含量の高いエポキシ樹脂と酸化アンチモンを使用することは、環境への悪影響は疑うまでもない。 40



## 【0005】

酸化アンチモンは、既に癌物質として扱われ、また、臭素は燃焼過程に腐蝕性を有する臭素のフリーラジカルと臭化水素を生じ、臭素含量の高い芳香族化合物は、更に毒性の強いプロモフランとプロモダイオキシン類化合物を発生して、人体の健康と環境に多大な悪影響を及ぼす。そこで含臭素エポキシ樹脂に取って代わる新規な難燃材料の研究開発が急がれている。特に、電子製品の発展に伴いFR4類のエポキシ・ガラス積層板の使用量が増加しつつあり、この種の難燃性材料の需要もこれに伴い増加している。

## 【0006】

現在、リン系化合物が新たな環境に優しい難燃剤として広く研究且つ利用されている。例えば直接赤リンや有機リン化合物（例えば、トリフェニルホスホン酸エステル、トリフェニルメチルホスホン酸エステルなど）をハロゲン化合物の代りに難燃剤として用い、高分子材料や硬化型樹脂の難燃特性の改良に利用している。しかし、これらの化合物を樹脂中に直接添加することは、これらの化合物の難燃効率に局限されるばかりでなく、且つ大量に添加する必要があるため、分子量が低いため、高いマイグレーションを有し、直接樹脂基材の特性、例えば電気特性、接着強度などに影響を及ぼし、実用上問題となっている。

## 【0007】

そこで、本発明の非ハロゲン系樹脂組成物においては、含リンエポキシ樹脂（特に分岐状の含リンエポキシ樹脂）とベンゾオキサジン環状構造を有する硬化剤を用いることで、ハロゲン化合物又はハロゲン系樹脂を用いない条件下で、UC94V-0の規準の難燃性に到達し得る樹脂組成物を提供し、しかもその他の常用の硬化剤を使用する樹脂組成物に比べて優れた耐熱性を有する樹脂組成物を得ることができる。

## 【0008】

一般には、ベンゾオキサジン環状構造を有する化合物は、フェノール類化合物とアミン化合物及びアルデヒド類との反応により合成される。特にベンゾオキサジン環状構造を有する化合物の製造方法に関する多くの特許は、アニリンとフェノール類化合物との反応により製造される。例えば、特許文献1には、フェノールアルデヒド樹脂とホルムアルデヒドとアニリンによりベンゾオキサジン環状構造の熱硬化型樹脂が開示されており；特許文献2には、ビスフェノール、アニリン、及びホルマリンを用い、メチルエチルケトン溶媒中、ジヒドロベンゾオキサジンの熱硬化型樹脂を製造する方法が記載されている。しかし、これらの製造方法において用いられるアニリンは毒性を有し、法令により使用を禁止されている化学物質なので、産業界が必要とする大量生産の製造方法としては問題があることは言うまでもなからう。

## 【0009】

本発明者らは、これらの問題について研究を重ねた結果、炭化水素溶剤を用い、フェノール類化合物と芳香族ジアミン化合物及びアルデヒド類化合物とを反応させることで、安定性のより高い反応系において、毒性の強いアニリンを使用せず、しかも合成されたベンゾオキサジン環状構造を有する化合物が、不当な温度コントロールによる高温により再度開環し、更に重合する心配もなく、目的化合物のベンゾオキサジン環状化合物を合成することができ、しかも極性の高い溶剤やプロトン系溶剤を使用することにより発生するゲル化や固化を免れることが出来る、工業生産に好適な製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

【特許文献1】 米国特許第6,005,064号公報

【特許文献2】 特開平11-50123号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

本発明の目的は、特定の硬化剤を使用することにより、ハロゲン化合物又はハロゲン系樹脂を用いない条件下で、UC94V-0の規準の難燃性に到達し得る樹脂組成物であって、しかも他の常用の硬化剤を使用する樹脂組成物に比べて優れた耐熱性を有する樹脂組

10

20

30

40

50

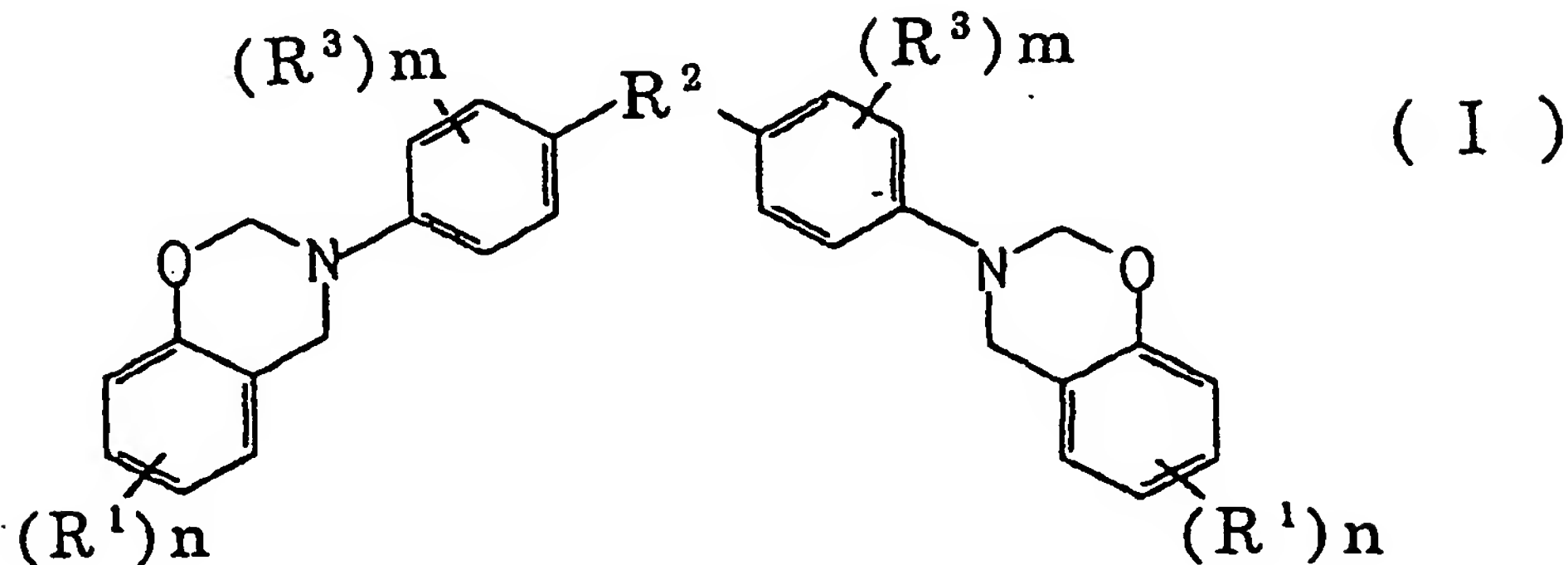
成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、(A) 1種又は数種の含リンエポキシ樹脂；(B) 硬化剤；及び(C) 硬化促進剤を含有する非ハロゲン系樹脂組成物において、成分(B)の硬化剤が、下記式(I)

【化5】



(式中、 $R^1$  はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群より選ばれ； $R^2$  は単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ からなる群より選ばれ； $R^3$  は水素原子又はアルキル基を示し； $m$  は0～4の整数を示し； $n$  は0～4の整数を示す。)

で示される化合物であることを特徴とする非ハロゲン系樹脂組成物に関する。

【発明の効果】

【0013】

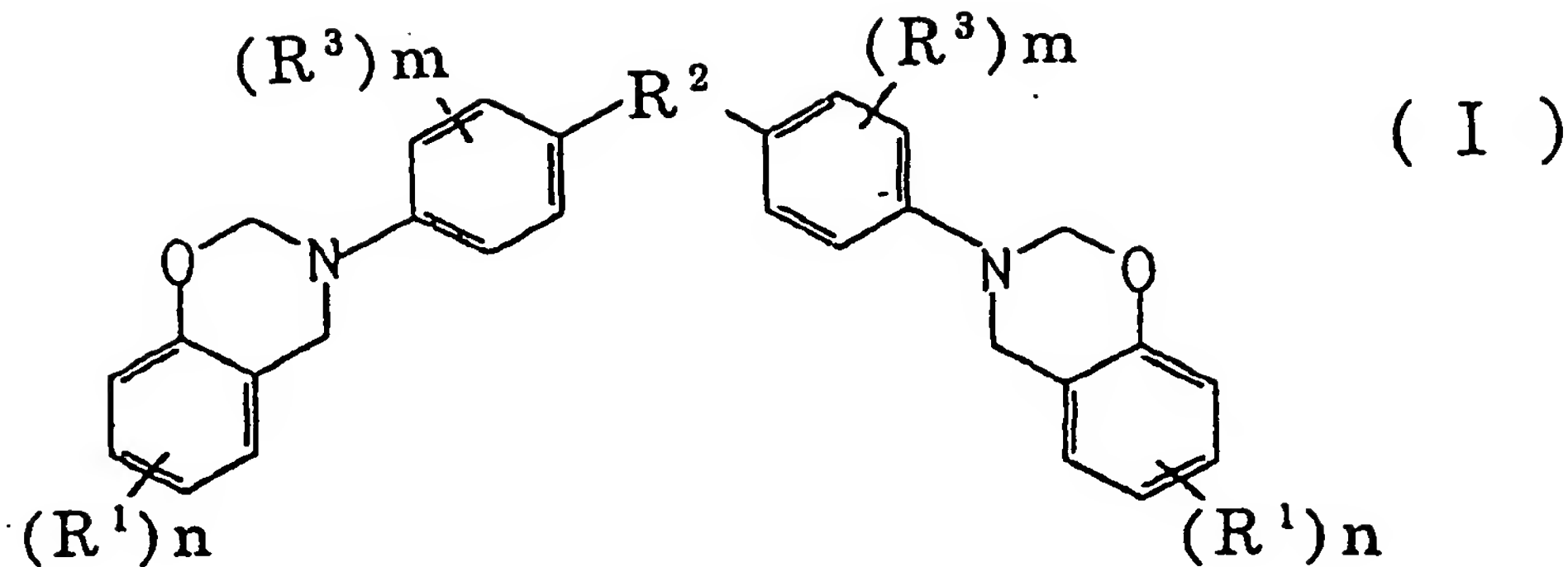
本発明の非ハロゲン系樹脂組成物は、ハロゲン成分を組成物中に添加しなくても、優れた耐熱性と難燃性を有し、周知の難燃性樹脂組成物におけるハロゲン成分の環境汚染や安全に与える影響を効果的に解消する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、非ハロゲン系樹脂組成物に関するものであり、その組成分として、(A) 1種又は数種の含リンエポキシ樹脂；(B) 硬化剤；及び(C) 硬化促進剤を含み；その中、成分(B)の硬化剤は下記式(I)で示される構造を有する。

【化6】



10

20

(式中の各記号は、前記と同じ意味を表す。)

【0015】

上記構造式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^3$  で示されるアルキル基としては、 $C_1 - 6$  の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基、2-アミル基、3-アミル基、2-メチル-1-ブチル基、イソアミル基、sec-アミル基、3-メチル-2-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、4-メチル-2-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない；アルコキシ基としては、 $C_1 - 6$  の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない；アルキレン基としては  $C_1 - 6$  の直鎖状、分岐状のアルキレン基が挙げられ、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2-メチル-プロピレン基、2, 2'-ジメチルプロピレン基、2, 3-ジメチルブチレン基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

40

【0016】

上記式 (I) で示される構造を有する窒素と酸素を含むヘテロ環化合物は、溶剤の存在下で、フェノール類化合物と芳香族ジアミン化合物及びアルデヒド類化合物とを反応させることにより製造される。フェノール類化合物として置換又は未置換のフェノール類化合物が挙げられ、その中、置換基の具体例としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキ

50

シ基、ヒドロキシ基及びアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

上記の置換又は未置換のフェノール類化合物の具体例としては、例えば、フェノール、  
 o-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、  
 イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、tert-ブチルフェノール、  
 ペンチルフェノール、イソペンチルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、  
 4-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-メトキシフェノール、4-ビニルフェノール、  
 3-ビニルフェノール、2-ビニルフェノール、4-ヒドロキシフェノール、3-ヒドロキシフェノール、  
 2-ヒドロキシフェノール、4-アミノフェノール、3-アミノフェノール、2-アミノフェノール、  
 4-ヒドロキシメチルフェノール、3-ヒドロキシメチルフェノール、2-ヒドロキシメチルフェノール、  
 4-ヒドロキシ-2-メトキシフェノール、4-ヒドロキシ-3-メトキシフェノール、  
 4-イソプロピル-2-メトキシフェノール、4-イソプロピル-3-メトキシフェノール、  
 2-ヒドロキシ-4-イソプロピルフェノール、3-ヒドロキシ-4-イソプロピルフェノール、  
 4-ビニル-2-メトキシフェノール、4-ビニル-3-メトキシフェノール、  
 4-ビニル-2-ヒドロキシフェノール、4-ビニル-3-ヒドロキシフェノールなどが挙げられるが、  
 これらに限定されるものではない。

10

【0018】

また、一般式(I)で示される構造を有する窒素と酸素を含むテヘロ環化合物の製造に  
 用いられるフェノール類化合物は、特に制限はなく、単官能性、二官能性又は多官能性の  
 フェノール類化合物が用いられるが、そのヒドロキシ基の少なくとも1つのオルト位置が  
 未置換であればよい。

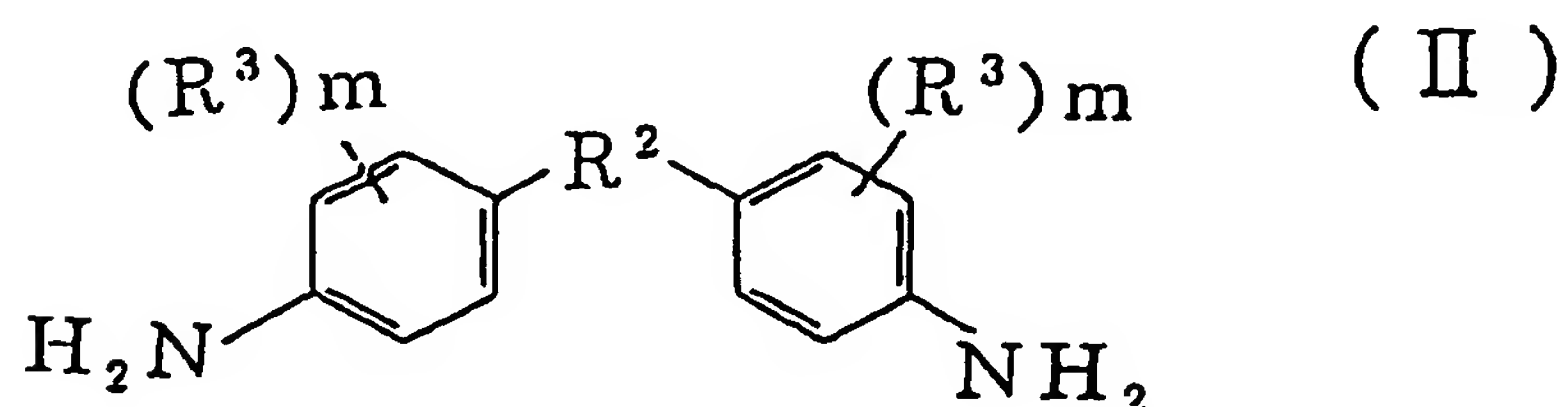
20

【0019】

また、一般式(I)で示される構造を有する窒素と酸素を含むテヘロ環化合物の製造に  
 用いられる芳香族ジアミン化合物としては、下記式(II)

【化7】

30



40

50

(式中、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $m$  は前記と同じ。)  
で示される化合物が挙げられる。

【0020】

一般式 (I I) で示される芳香族ジアミン化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-ブチル-3-メチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-エチル-3-イソプロピルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-メチル-3-プロピルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2-メチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3-イソプロピルビフェニルなどのジアミノビフェニル類化合物；例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-メチレンジ (2-メチルアニリン)、4, 4'-エチレンジ (3-イソプロピルアニリン)、4, 4'-メチレンジ (2, 6-ジプロピルアニリン)、4, 4'-エチレンジ (2, 5-ジブチルアニリン)、4, 4'-メチレンジ (2-エチル-6-プロピルアニリン)、4, 4'-メチレンジ (2-イソプロピル-6-メチルアニリン) などのジアミノジフェニルアルカン類化合物；例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジ (4-アミノ-3-エチルフェニル) エーテル、ジ (4-アミノ-3-ヘキシルフェニル) エーテル、ジ (4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル) エーテルなどのジアミノジフェニルエーテル類化合物；例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ジ (4-アミノ-3-プロピルフェニル) スルフィド、ジ (4-アミノ-3-第三ブチルフェニル) スルフィド、ジ (4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル) スルフィドなどのジアミノジフェニルスルフィド類化合物；及び例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジ (4-アミノ-3-イソプロピルフェニル) スルホン、ジ (4-アミノ-3, 5-ジペンチルフェニル) スルホンなどのジアミノジフェニルスルホン類化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

20

【0021】

上記式 (I) に示される窒素と酸素を含むヘテロ環化合物の製造に用いられるアルデヒド類化合物としては、特に制限はなく、通常、ベンゾオキサジン環状構造を有する窒素と酸素を含むヘテロ環化合物の製造に用いられるものであればよく、これらアルデヒド類化合物の具体例としては、例えば、ホルムアルデヒド (又はその気体)、パラホルムアルデヒド及びポリオキシメチレンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0022】

上記式 (I) に示される窒素と酸素を含むヘテロ環化合物は、フェノール類化合物、芳香族ジアミン化合物及びアルデヒド類化合物の重合反応により合成されるが、フェノール類化合物、芳香族ジアミン化合物及びアルデヒド類化合物の使用量は、モル当量比で 2 : 1 : 4 である。

【0023】

上記式 (I) で示される窒素と酸素を含むヘテロ環化合物の製造の際に用いられる溶剤としては、それぞれの反応物を適度に溶解できるものであればよく、特に制限はないが、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類；1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；例えば、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；例えば、トルエン、キシレンなどの炭化水素類などの溶剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの溶剤中、炭化水素系溶剤は、その極性が相対的に低く、反応物中のフェノール類化合物と芳香族ジアミン化合物だけを溶解し、アルデヒド類化合物に対しては、ただ分散的効果を示す程度にとどまるので、互溶の際に固化し難く、反応系の安定性を高めることができるので、温度を不当にコントロールする必要が無く、既に合成されたベンゾオキサジン環状構造を有するヘテロ環化合物が高温により更に開環して重合することを免れるので、溶剤としてより好適に用いられる。

40

【0024】

50



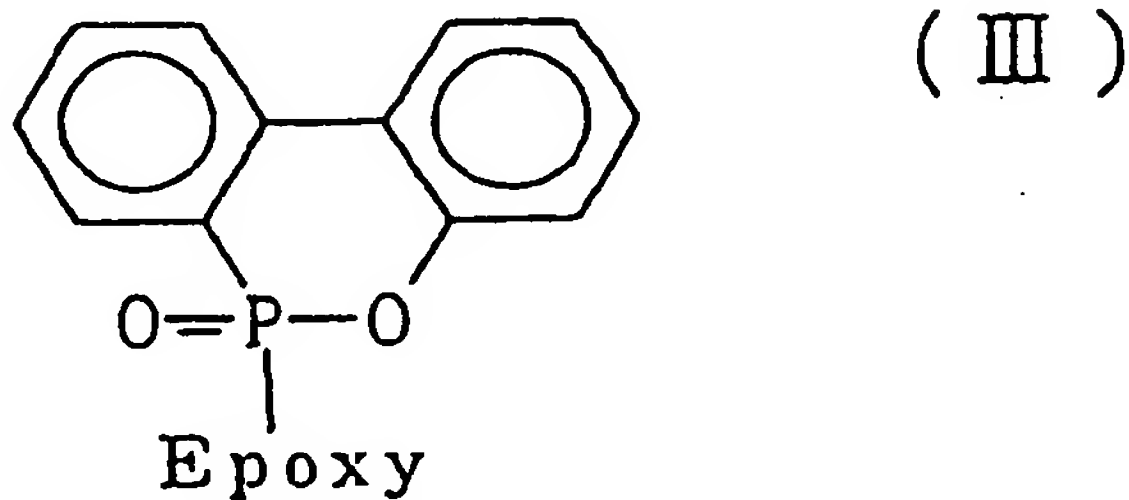
本発明の非ハロゲン樹脂組成物において、成分（Ａ）の含リンエポキシ樹脂は、任意の含リンエポキシ樹脂が用いられ、特に制限はないが、その中でも、特に分岐状の含リンエポキシ樹脂がより好ましく、具体的には下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２５】

（１）有機環状リン化合物（例えば、９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－ホスホフェナントレン－１０－酸化物〔以下、ＨＣＡと略称する〕）を直接エポキシ樹脂の分子中に導入して得られた下記式（ⅢⅠⅠ）

【化８】

10



20

30

（式中、E p o x y は、エポキシ基の１つが開環することよりなるエポキシ樹脂）で示される分岐状の含リンエポキシ樹脂。

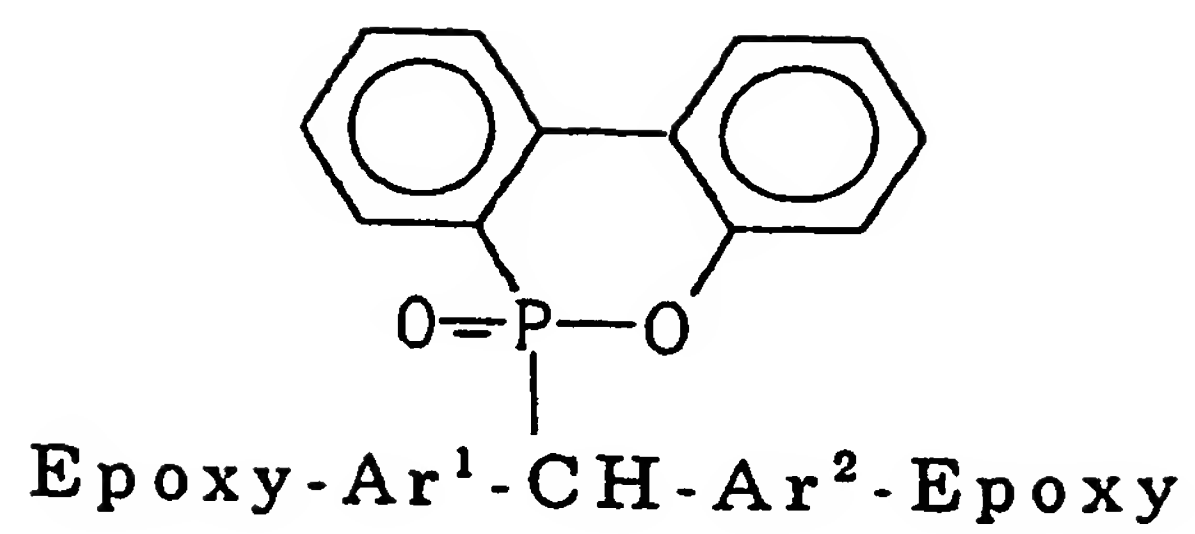
【００２６】

（２）先ず、有機環状リン化合物として、ＨＣＡと芳香族アルデヒド類化合物及び活性水素を有する芳香族化合物とを用いて、多官能性の含リン化合物（この含リン化合物はビスフェノールに類似する構造を有するが、含リン化合物の中心構造部の１つの水素原子又は有機物がＨＣＡにより置換されていること異なる）を合成し、次にこの多官能性の含リン化合物とエポキシ樹脂とを付加反応させて、その含リン化合物をエポキシ樹脂の分子中に導入して得られた下記式（ⅣⅤ）

40

【化 9】

(IV)

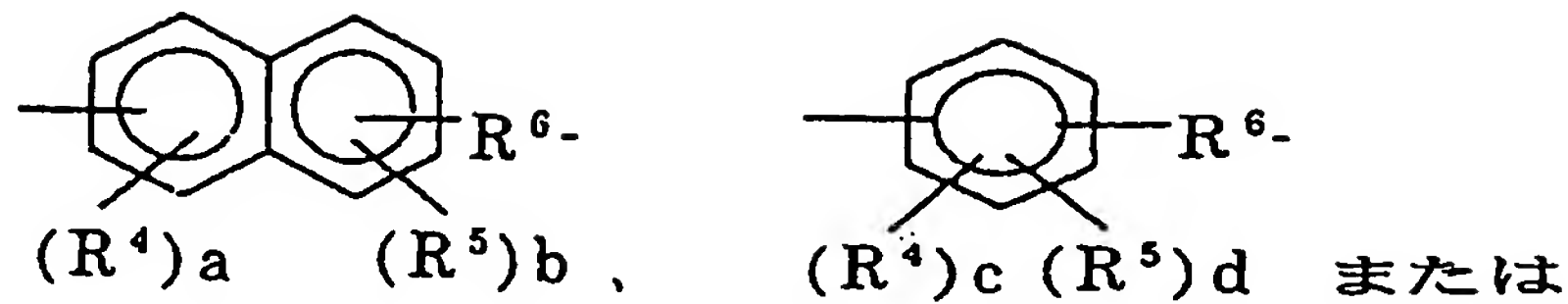


10

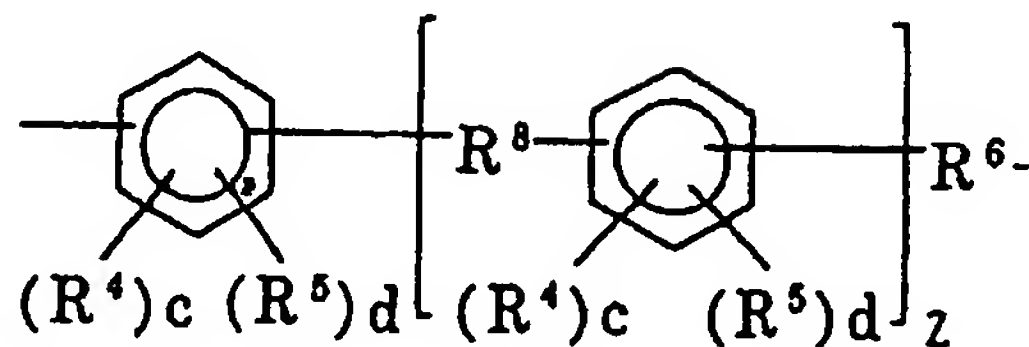
20

[式中、E p o x y は前記と同じ。A r <sup>1</sup> と A r <sup>2</sup> は、それぞれ独立して下式：

【化 10】



10



20

(式中、R<sup>4</sup> は、-OH、-COOH、-NH<sub>2</sub>、-CHO、-SH、-SO<sub>3</sub>H、-CONH<sub>2</sub>、-NHCOOR<sup>7</sup> 及び酸無水物などの基からなる群より選ばれ；R<sup>5</sup> は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基及びアリール基からなる群より選ばれ；R<sup>6</sup> は、単結合又はアルキレン基を示し；R<sup>7</sup> は、水素原子又はアルキル基を示し；R<sup>8</sup> は、単結合、-CR<sup>5</sup>R<sup>7</sup>-、-O-、-CO-、-S-、-SO-及び-SO<sub>2</sub>-からなる群より選ばれ；aとbは、それぞれ独立して0～6の整数を表すが、a+b≤6であり；cとdは、それぞれ独立して0～4の整数を表し、かつc+d≤4であり；zは、1～20の整数を示す。)より選ばれる基を示す。]

30

## 【0027】

上記R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>で示されるアルキル基、アルキレン基及びアルコキシ基の具体例としては前記R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>で示されるアルキル基の具体例と同じものが挙げられる。

R<sup>5</sup>で示されるアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、ナフチル基などが挙げられる。

## 【0028】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物において、用いられるエポキシ樹脂は特に制限はなく、任意のエポキシ樹脂を用いて有機環状リン化合物としてのHCA、又はHCAとで得た含リン化合物と付加反応を行うことにより、前記の式(III)又は式(IV)で示される分岐状の含リンエポキシ樹脂を合成して、成分(A)の1種又は数種の含リンエポキシ樹脂として用いることができる。このエポキシ樹脂の具体例としては、二官能性エポキシ樹脂が挙げられるが、これに限定されるものではない。ここで二官能性エポキシ樹脂とは、その樹脂の1分子内に2個又は多くのエポキシ基を有するものであり、例えば、アルケンの酸化反応、ヒドロキシ基のグリシジルエーテル化反応、第一級アミンまたは第二級アミンのグリシジルアミノ化反応、又はカルボン酸のグリシジルエステル化反応により形成されるエポキシ基群である。

40

## 【0029】

50



これらのエポキシ化反応にかかわる化合物として、例えば、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類；例えば、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールAとも称す)、2-(3-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールFとも称す)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールSとも称す)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル、6, 6'-ジヒドロキシ-3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1-スピロジインダン、1, 3, 3-トリメチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-インダニル-6-オールなどのビスフェノール類；例えば、テトラフェノールエタン、ナフトール-クレゾール可溶性フェノール・アルデヒド樹脂などのオリゴフェノール類；例えば、フェノール・アルデヒド樹脂、フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂、フェノール-ジシクロペンタジエン共重合体樹脂などのフェノール樹脂類；例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジ(4, 4'-ジアミノフェニル)プロパン、m-フェニルジメチルジアミン、p-フェニルジメチルジアミン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、アニリン・アラルキル樹脂などの脂肪族アミン又は芳香族アミン類；例えば、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、2-(アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、4-アミノフェニル-4-ヒドロキシフェニルメタンなどのアミノフェノール類；例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、カルボン酸ダイマー、1, 3-ジカルボキシルシクロヘキサンなどのカルボン酸類；例えば、サルチル酸、4-ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

10

20

#### 【0030】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物において、分岐状の含リンエポキシ樹脂の形成に用いられるエポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル類がより好ましい。その単体の具体例としては、例えば、ビスフェノールグリシジルエーテル、キシレノールグリシジルエーテル、ジヒドロキシベンゼングリシジルエーテル、窒素環状グリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレングリシジルエーテル、フェノール・アルデヒドポリグリシジルエーテル、ポリヒドロキシフェノールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

30

#### 【0031】

ビスフェノールグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ビスフェノールFグリシジルエーテル、ビスフェノールADグリシジルエーテル、ビスフェノールSグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールAグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールFグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールADグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールSグリシジルエーテルなどが挙げられる。

40

#### 【0032】

キシレノールグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、4, 4'-キシレノールグリシジルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-キシレノールグリシジルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-キシレノールグリシジルエーテルなどが挙げられる。

#### 【0033】

ジヒドロキシベンゼングリシジルエーテルの具体例としては、例えば、レゾルシニングリシジルエーテル、ヒドロキノングリシジルエーテル、イソブチルヒドロキノングリシジルエーテルなどがあげられる。

#### 【0034】

50

窒素環状グリシジルエーテルの具体例としては、例えば、イソシアヌル酸エステルトリグリシジルエーテル、シアヌル酸エステルトリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0035】

ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、1,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、2,6-ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0036】

フェノール・アルデヒドポリグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒドポリグリシジルエーテル、クレゾール・ホルムアルデヒドポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA・ホルムアルデヒドポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

10

【0037】

フェニルポリヒドロキシフェノールポリグリシジルエーテルの具体例としては、例えば、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンポリグリシジルエーテル、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンポリグリシジルエーテル、トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンポリグリシジルエーテル、トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンポリグリシジルエーテル、トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタンポリグリシジルエーテル、トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタンポリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンポリグリシジルエーテル、テトラキス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンポリグリシジルエーテル、ジシクロペンテン-フェノール・アルデヒドポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

20

【0038】

上記式(I I I)又は式(I V)で示される分岐状の含リンエポキシ樹脂の製造の際に行われる付加反応は、溶剤の存在しない条件下で溶解するか、又は溶剤の共存下で還流しながら反応することも可能である。上記還流反応で用いられる溶剤の具体例としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；例えば、酢酸エチル、イソプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；例えば、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤；例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどのその他の非プロトン系溶剤などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0039】

上記の分岐状含リンエポキシ樹脂の製造において、反応は通常50～350℃の範囲で行われ、好ましくは50～300℃、より好ましくは100～250℃、特に好ましくは100～200℃の範囲で行われる。反応温度が350℃以上になると、副反応が起こりやすくなり、反応速度のコントロールが難しく、樹脂の劣化速度を早める。一方、反応温度が50℃以下になると、反応効果が悪くなり、生成された樹脂も高温環境に適用できなくなる。

40

【0040】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物において、上記の含リンエポキシ樹脂は、単独で用いるか、2種又は2種以上混合して用いることができる。成分(A)において、1種又は数種の含リンエポキシ樹脂の使用量は、成分(A)の含リンエポキシ樹脂と成分(B)の硬化剤との合計量に対し、通常は40～80重量%の範囲で使用され、好ましくは50～80重量%であり、より好ましくは60～80重量%の範囲である。成分(A)の1種又は数種の含リンエポキシの使用量が40重量%以下になると、硬化後の生成物の耐熱性と難燃性が不十分になり、使用の際問題となる。

【0041】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物において、成分(C)の硬化促進剤の具体例としては

50

、例えば、第三級アミン、第三級ホスフィン、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、トリフルオロボロン錯塩、リチウム化合物、イミダゾール化合物、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0042】

第三級アミンの具体例としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルフェニルアミン、ジエチルフェニルアミン、 $\alpha$ -メチルベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノエタノール、N, N-ジメチル-アミノメチルフェノール、トリス (N, N-ジメチル-アミノメチル) フェノールなどが挙げられる。

【0043】

第三級ホスフィンの具体例としては、例えば、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

10

【0044】

第四級アンモニウム塩の具体例としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムアイオダイド、トリエチルフェネチルアンモニウムクロリド、トリエチルフェネチルアンモニウムブロマイド、トリエチルフェネチルアンモニウムアイオダイドなどが挙げられる。

20

【0045】

第四級ホスホニウム塩の具体例としては、例えば、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムアイオダイド、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイド、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート、エチルトリフェニルホスホニウムホスフェート、プロピルトリフェニルホスホニウムクロリド、プロピルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ブチルトリフェニルホスホニウムクロリド、ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ブチルトリフェニルホスホニウムアイオダイドなどが挙げられる。

30

【0046】

イミダゾール化合物の具体例としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、4-ドデシルイミダゾール、4-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾールなどが挙げられる。

40

【0047】

上記の硬化促進剤は単独で用いるか、2種又は数種を混合して使用することもできる。これらの中でもイミダゾール化合物及び第四級ホスホニウム塩が好ましく、特に2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート、ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド或いはそれらの混合物を用いるのがより好ましい。

【0048】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物において、上記の硬化促進剤の使用量は、樹脂組成物の総量に対し、通常は0.01～1重量%であり、より好ましくは0.01～0.5重量%で、更に好ましくは0.02～0.1重量%である。

50

## 【0049】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物は、ワニスとして調製して用いることができる。その場合、適当な溶剤を添加することにより該組成物の粘度を調整する。通常、その樹脂組成物の粘度としては、 $20 \sim 500 \text{ cps} / 25^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

## 【0050】

上記の組成物の粘度調整に用いられる溶剤としては、芳香族炭化水素系溶剤、プロトン系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤などが挙げられる。

## 【0051】

上記の芳香族炭化水素系溶剤の具体例としては、例えば、トルエン、キシレンなど；プロトン系溶剤の具体例としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど；ケトン系溶剤の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど；エーテル系溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど；エステル系溶剤の具体例としては、例えば、酢酸エチル、イソプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

10

## 【0052】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物は、必要に応じて、例えば、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤などの添加剤や改良剤などを更に添加することができる。

## 【0053】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物は、当業者において周知な方法により、銅箔、繊維支持体などを用いて本発明の樹脂組成物との積層体を製造することができる。

20

## 【0054】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物を用いて調製したワニスにより適当な基材を含浸して、積層体を形成し、更にその基材を加熱乾燥してプレプレグ (Prepreg) を製造することができる。これらの基材の具体例としては、例えば、ガラス繊維、金属繊維、カーボン繊維、芳香族ポリアミド繊維、PBO繊維、LCP繊維、Kevlar繊維、芳香族エステル、ボロン、繊維素などの繊維基材、ガラス繊維マットなどの繊維マット基材、或いは、例えば、芳香族ポリアミド紙、LCP紙などの紙基材などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。このプレプレグを用いて、更に複合材料の積層板を製造し、これを単独で用いることにより他のフィルムやシートの粘着層とするか、或いは1乃至数個のプレプレグを組み合わせ、それらの表面の一方又は両方に銅箔を置き、加圧下で加熱することにより、サイズ安定性の高い、優れた耐化学薬品性、耐腐蝕性、耐湿性や電気特性を有する。現在市販されている通常の製品に比べて品質の優れた積層板複合材料を得ることができる。これらの積層板複合材料は、電子、宇宙または交通器具などの電気製品の分野で用いられるプリント回路板やマルチ回路板などに有用である。

30

## 【0055】

本発明の非ハロゲン樹脂組成物における硬化反応温度は、通常 $20 \sim 350^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $120 \sim 220^\circ\text{C}$ である。この硬化反応温度が高すぎると、副反応が生じ易くなり、且つ硬化反応速度のコントロールが難しく、しかも樹脂の劣化速度を早める。しかし、硬化反応速度が低すぎると、硬化反応の効率が悪くなる他、生成された樹脂の特性も高温下での使用に不適なものとなる。

40

## 【0056】

本発明の非ハロゲン系樹脂組成物を使用した場合、その他の加工助剤と難燃剤、特にハロゲンを添加しなくても、UL94-V0の難燃性規準に達することができ、しかも非常に優れた耐熱性を有することができる。

## 【0057】

以下、合成例及び実施例により本発明の特徴と効果を更に詳しく説明するが、本発明はこれら合成例及び実施例により何ら限定されるものではない。

50



なお、以下の合成例及び実施例において用いられる原料及び成分の詳細について、以下にまとめて記す。

エポキシ樹脂 (1) : 長春人造樹脂 (株) の代表的な製品、商品名 B E 1 8 8 E L で市販されているビスフェノール A ジグリシジルエーテル。そのエポキシ当量は 1 8 5 ~ 1 9 5 g / e q、加水分解により生じるクロールは 2 0 0 p p m 以下、粘度は 1 1, 0 0 0 ~ 1 5, 0 0 0 c p s / 2 5 ° C である。

エポキシ樹脂 (2) : 長春人造樹脂 (株) の代表的な製品、商品名 C N E 2 0 0 E L F で市販されているクレゾール・アルデヒド縮合体ポリグリシジルエーテル。そのエポキシ当量は 2 0 0 ~ 2 2 0 g / e q、加水分解により生じるクロールは 7 0 0 p p m 以下である (A S T M 法による)。

既存の硬化剤 (B 1) : ジシアンジアミド (D I C Y) の 1 0 % D M F 溶液。

既存の硬化剤 (B 2) : 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン (D D S) の 1 0 % D M F 溶液。

硬化促進剤 : 2 - メチルイミダゾール (2 M I) の 1 0 % メチルエチルケトン溶液。

#### 【0058】

また、本実施例におけるエポキシ当量 (E p o x y E q u i v a l e n t W e i g h t、E E W)、ワニス粘度及び固形物含量の値は、下記の方法により測定したものである：

##### (1) エポキシ当量：

エポキシ樹脂をクロロベンゼンとクロロホルム (1 : 1) の混合液に溶解し、H B r / 氷酢酸により滴定し、A S T M D 1 6 5 2 に記載の方法で測定した。指示薬はクリスタルバイオレットを用いた。

##### (2) 粘度：

エポキシ樹脂ワニスを 2 5 ° C の恒温槽に 4 時間放置した後、ブルックフィールド粘度計を用いて 2 5 ° C で測定した。

##### (3) 固形物含量：

エポキシ樹脂を含むワニス試料を 1 g 取り、1 5 0 ° C で 6 0 分間加熱した後、その不揮発性成分の重量 % を測定した。

#### 【0059】

##### 合成例 1

マントルヒーター、温度コントロール装置、電動攪拌装置、熱電対、水冷式冷却装置、滴下ロートを備えた容量 3 0 0 0 m l の五頸のガラス反応容器中に、乾燥処理した 9, 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサー - 1 0 - ホスホフェナントレン - 1 0 - 酸化物 (以下、有機環状リン化合物 H C A と称する) 2 1 6 g を入れ、加熱溶解した。攪拌しながら温度を上げて行き、温度が 1 1 0 ° C に達したところで、4 - ヒドロオキシベンズアルデヒド 1 1 2 g とフェノール 9 4 0 g を加え、3 時間以上反応を行なった。過剰のフェノールを回収し、メタノールで反応生成物を洗い出し、室温迄冷却した後、反応生成物を濾過、乾燥して、(9, 1 0 - ジヒドロ - 9 - オキサー - 1 0 - ホスホフェナントレン - 1 0 - 酸化物 - 1 0 - イル) - (4 - ヒドロオキシフェニル) メタノール (以下、含リン化合物 H P P と称す。) を得た。

#### 【0060】

マントルヒーター、温度コントロール装置、電動攪拌装置、窒素導入口、熱電対、水冷式冷却器、滴下ロートを備えた容量 3 0 0 0 m l の五頸のガラス反応容器中に、エポキシ樹脂 (1) 1 0 0 0 g と上で得た含リン化合物 H P P 5 5 0 g を加え、窒素ガスを導入しながら 1 2 0 ° C 迄加熱した。エポキシ樹脂 (1) と含リン化合物 H P P が完全に溶解した後、真空にして反応生成物を乾燥し、再度窒素ガスを導入した後真空にして乾燥した。このような乾燥処理を 2 回繰り返した後、反応系の温度が 8 5 ~ 9 0 ° C 迄降下したところで、トリフェニルホスフィン 6. 0 g を加え、攪拌下に、窒素ガスを導入した。上記混合物を 1 6 0 ° C 迄加熱して 1 0 分間保ち、反応系内が徐々に発熱して 1 8 0 ° C 迄上昇した後、その温度で 3 時間保持して、含リンエポキシ樹脂を得た。この含リンエポキシ樹脂のエポ

10

20

30

40

50

キシ当量の理論値は582であるが、実測値は605であった。なお、リン含量の理論値は2.66重量%である。上記含リンエポキシ樹脂をプロピレングリコールモノメチルエーテル1035gに溶解し、固形物含量が60%の含リンエポキシ樹脂(A1)を調製した。

#### 【0061】

##### 合成例2

マントルヒーター、温度コントロール装置、電動攪拌装置、窒素導入口、熱電対、水冷式冷却装置、滴下ロートを備えた容量3000mlの五頸のガラス反応容器中に、有機環状リン化合物HCA300gを加え、窒素を通じて120℃迄加熱した。HCAが完全に溶解した後、真空にして反応物を乾燥した。再度窒素ガスを導入し、上記の乾燥処理を2回繰り返した。反応容器内の温度が85～90℃に降下したところで、エポキシ樹脂(2)1000gとトリフェニルホスフィン60gを加え、攪拌下に、窒素ガスを導入した。上記の混合物を160℃迄加熱して10分間保ち、反応系が徐々に発熱して180℃迄上昇した後、その温度で3時間保持して、含リンエポキシ樹脂(A2)を得た。この含リンエポキシ樹脂(A2)のエポキシ当量は390、リン含量の理論値は3.31重量%であった。この含リンエポキシ樹脂(A2)をメチルエチルケトン867gに溶解して、固形物含量60%の含リンエポキシ樹脂(A2)を得た。

10

#### 【0062】

##### 合成例3

マントルヒーター、温度コントロール装置、電動攪拌装置、窒素導入口、熱電対、水冷式冷却装置、滴下ロートを備えた容量3000mlの五頸のガラス反応容器中に、有機環状リン化合物HCA400gを加え、窒素ガスを導入して、120℃迄加熱し、HCAが完全に溶解した後、真空にして反応物を乾燥した。再度窒素ガスを導入し、上記の乾燥処理を2回繰り返した。反応容器内の温度が85～90℃に降下したところで、エポキシ樹脂(2)1000gとトリフェニルホスフィン60gを加え、攪拌下に、窒素ガスを導入した。上記混合物を160℃まで加熱して10分間保ち、反応系が徐々に発熱して180℃迄上昇した後、その温度で3時間保持して、含リンエポキシ樹脂(A3)を得た。この含リンエポキシ樹脂(A3)のエポキシ当量は390、リン含量の理論値は4.10重量%であった。この含リンエポキシ樹脂(A3)をメチルエチルケトン1400gに溶解して、固形物含量50%の含リンエポキシ樹脂(A3)を得た。

20

30

#### 【0063】

##### 合成例4

電動攪拌装置、温度計、減圧装置、マントルヒーター及び原料供給口を備えた容量1Lの四頸の反応容器中に、4,4'-ジアミノジフェニルメタン240g、フェノール228g、92%のパラホルムアルデヒド156.8g及びトルエン300gをこの順序で、正確に秤量して添加し、反応系を50℃迄加熱した後、加熱電源をとめた。反応系が発熱して85℃まで上昇した後、85～90℃に保ちながら2.5時間反応を行なった。次いで、減圧加温下にトルエンを回収し、温度が130℃、真空度が650mmHg以上になった時点で、トルエンが完全に回収されたことを確認した後、メチルエチルケトンを加えて反応生成物を溶解して、固形物含量60%の本発明に係る硬化剤を得た。

40

#### 【実施例】

#### 【0064】

攪拌装置と冷却器を備えた容器中、室温下において、それぞれ表1に示す成分と組成比で本発明の含リンエポキシ樹脂ワニスNo.1～No.4を調製した。また、比較のため、既存の常用の硬化剤を用いた比較例1及び比較例2のエポキシ樹脂ワニスを表1に示す成分と組成比で同様にして調製した。

#### 【0065】

【表 1】

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	比較例1	比較例2
ワニス組成						
含リンエポキシ樹脂(A1) (g)	240	240				
含リンエポキシ樹脂(A2) (g)		54	230		313	391
含リンエポキシ樹脂(A3) (g)	50			252		
本発明に係る硬化剤 (g)	88	100	133	100		
既存の硬化剤(B1) (g)					109	
既存の硬化剤(B2) (g)						60
硬化促進剤 (g)	1.0	1.0	0.8	0.63	0.28	0.49
プロピレングリコールモノメチルエーテル (g)	17	27	25	0	0	0

【0066】

上記の通り調製した本発明の含リンエポキシ樹脂ワニス及び比較例1、2のエポキシ樹脂ワニスを芳香族ポリアミド紙に含浸させ、170℃で乾燥してプレプレッグを得た後、8枚のプレプレッグを重ね合わせ、その上下の両面に18μmの銅箔を一枚ずつ置いた後、205℃、25kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧して、エポキシ樹脂と芳香族ポリアミド紙の積層体を得た。IPC-TM-650-2, 4, 25とIPC-TM-650-2, 8, 4の規準に基づき、それぞれ上記積層体のガラス転移温度と剥離強度を測定し、更にIPC-TM-650-2, 3, 10の規準により燃焼試験を行ない、その燃焼性を測定した。その結果を表2に示す。

【0067】

【表 2】

分析項目	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	比較例 1	比較例 2
難燃性試験	合格	合格	合格	合格	合格	合格
T <sub>g</sub> (°C) , TMA	139°C	141°C	157°C	143°C	127°C	133.5°C
α l of TMA (ppm/°C)	39	44.2	14.9	82.2	83.7	119
耐熔接性 (288°C)	> 180 秒	> 180 秒	> 180 秒	> 180 秒	> 180 秒	> 180 秒
剥離強度 (KN/m)	1.2	1.3	1.0	1.0	0.9	0.9

10

20

## 【0068】

表 2 の結果から明らかなように、本発明の非ハロゲン系樹脂組成物は、ハロゲン成分を添加しなくても、十分に UL 94 V-0 の難燃性規準に達することが判る。また、本発明の組成物は、他の既存の（常用の）硬化剤を用いた樹脂組成物に比べ、優れた耐熱性を示すものであることが判った。

30



フロントページの続き

(72)発明者 チュー チーイー

台湾 シンチュー県 フーコウ郷 シンチュー工業区 チョンファルー 8

(72)発明者 ツァイ ウェンツァイ

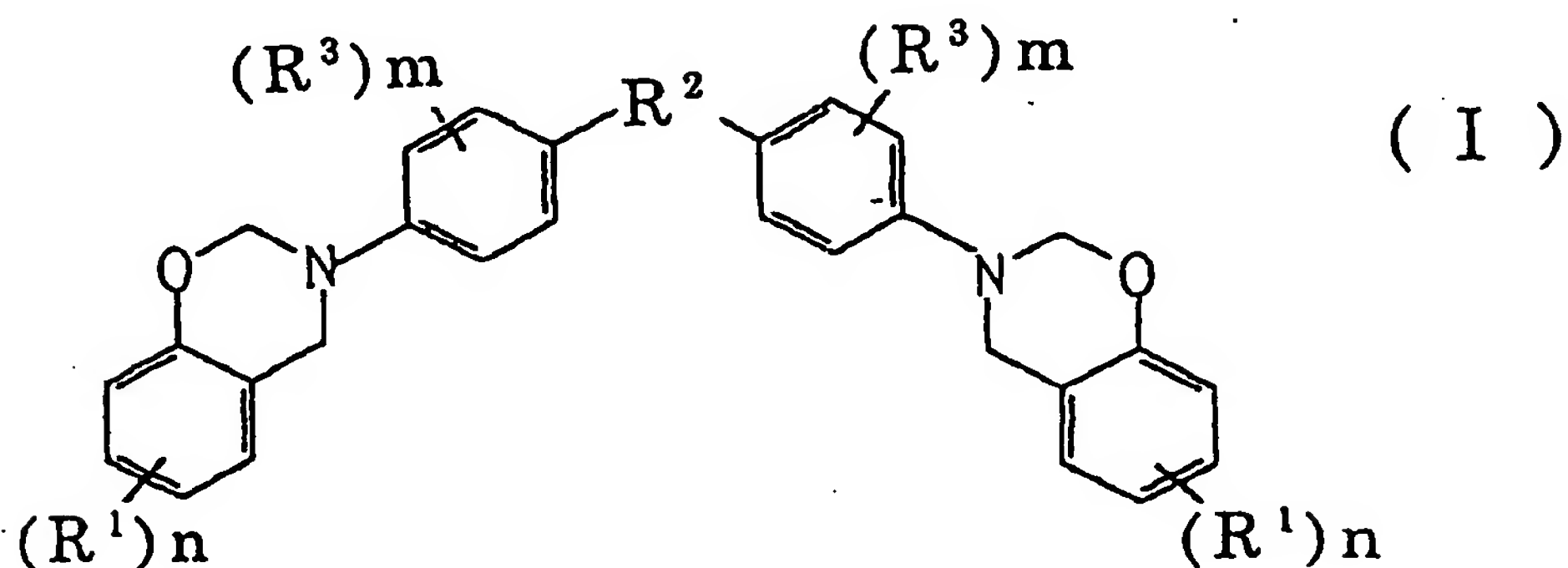
台湾 シンチュー県 フーコウ郷 シンチュー工業区 チョンファルー 8

Fターム(参考) 4H028 AA48

4J036 AB19 AC20 AD22 AH20 AJ20 DA02 DA04 DC01 DC17 DC38

DC48 DD07 JA06 JA07 JA08

【要約の続き】



(式中、 $R^1$  はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基及びアミノ基からなる群より選ばれ； $R^2$  は単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ からなる群より選ばれ； $R^3$  は水素原子又はアルキル基を示し； $m$ は0～4の整数を示し； $n$ は0～4の整数を示す。)

で示される化合物であることを特徴とする非ハロゲン系樹脂組成物。

【選択図】 なし